

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 30 181 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
G 01 N 21/41
G 01 D 5/28
G 02 B 6/16

②1 Aktenzeichen: 196 30 181.5
②2 Anmeldetag: 28. 7. 96
④3 Offenlegungstag: 29. 1. 98

DE 196 30 181 A 1

⑦1 Anmelder:

Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V.,
07743 Jena, DE

⑦4 Vertreter:

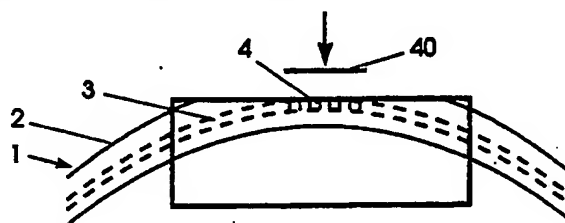
R.-G. Pfeiffer und Kollegen, 07743 Jena

⑦2 Erfinder:

Ecke, Wolfgang, Dr., 07747 Jena, DE; Usbeck,
Kerstin, Dipl.-Ing., 07745 Jena, DE; Willsch,
Reinhardt, Dr., 07743 Jena, DE

⑥4 Kompakter Lichtleitfasersensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen

⑥7 Die Erfindung betrifft einen kompakten Lichtleitfasersensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen. Die Aufgabe der Erfindung, einen derartigen Sensor anzugeben, der die Messung der Anwesenheit und Konzentration chemischer Substanzen an einem oder mehreren Meßorten ermöglicht, wobei die Vorteile intrinsischer faser-optischer Sensoren erhalten bleiben sollen wird dadurch gelöst, daß der Kern (3) einer Monomode-Lichtleitfaser (1) in wenigstens einem Teilstück mit einem periodischen Brechzahlverlauf in Form eines Bragg-Gitters (4) versehen ist, wobei der Fasermantel (2) im Bereich des Bragg-Gitters (4) in wenigstens einem, dem gewünschten Meßbereich anpaßbaren Gebiet bis in Kernnähe abgedünnt ausgebildet ist, wobei dieses Gebiet vorzugsweise mit einer dünnen Schicht (40) versehen ist, deren optischer Brechungsindex höher als der des Faserkerns (3) festgelegt ist.



DE 196 30 181 A 1

Die Erfindung betrifft einen kompakten Lichtleitfaser-Sensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen, der eine exakt vorgebbare lokale Detektion dieser Substanzen und deren Konzentration ermöglicht und weitgehend frei von dem Meßergebnis verfälschenden äußeren physikalischen Störeinflüssen ist.

Faseroptische Sensoren werden in der optischen Meßtechnik, z. B. zur Messung von physikalischen und chemischen Größen, bevorzugt bei Einsatzaufgaben genutzt, die durch eine korrosive Umgebung, hohe Temperaturen, elektromagnetische Störungen oder leistungsstarke Felder gekennzeichnet sind. Darüber hinaus können optische Sensoren in Verbindung mit mikro-technischen Mitteln wie Dünnschichttechnik, Mikrostrukturierung besondere Vorzüge hinsichtlich kleiner Meßvolumina, schnelle Ansprechzeit und hohe Meßempfindlichkeit aufweisen.

Zur meßtechnischen Erfassung chemischer Substanzen bei den o.a. Einsatzbedingungen werden Lichtwellenleiter eingesetzt, deren Oberfläche oder bestimmte Teile davon durch besondere Belegungen für die Absorption der zu erfassenden Substanz sensibilisiert sind. Beispiele sind eine bestimmte Porosität von Deckschichten oder des Lichtwellenleiters selbst oder reaktive Schichten, die mit der zu erfassenden Substanz Verbindungen mit charakteristischen optischen Eigenschaften eingehen.

So wird in DE 41 33 126 A1 durch Änderung der optischen Weglänge eines Fabry-Perot-Resonators bei Absorption von Feuchtigkeit in einem Interferenzschichtsystem das Reflexionsspektrum über der Wellenlänge verschoben und diese Verschiebung eines definierten Reflexions-Maximums zur Bestimmung der relativen Feuchte ausgewertet.

Andere technische Lösungen benutzen sensibilisierte Überzüge eines längeren Teiles einer Multimode-Lichtleitfaser mit dickem Kern, bei der das evaneszente Feld aus der Faser austritt (T. M. Butler, B. O. Mac Graith, Mc Donagh; SPIE Vol. 2508 "Chemical, Biochemical and Environmental Sensors VII", p168—178, Juni 1995).

Probleme dieser bekannten technischen Lösungen zur chemischen Sensorik bestehen zum einen darin, daß die Lichtübertragung nur am Sensorort und über die übrige Fasertübertragungsstrecke nicht beeinflusst werden soll und daß zur effektiven Lösung der der Messung zugrundeliegenden technologischen Aufgabe mehrere gleiche Sensoren eine örtliche Verteilung zu messen gestatten sollen, ohne den Meßaufwand entsprechend zu vervielfachen.

In anderen technischen Lösungen von Aufgaben der Meßtechnik werden Fasergitter in Monomode-Lichtleitfasern vorgeschlagen. Diese Fasergitter beruhen auf periodischen Brechzahlvariationen, die bspw. durch ultraviolettes Licht in Germanium-dotierten Faserkernen erzeugt werden. Diese Gitter nehmen im Faserkern Längen von ca. 1 bis 10 mm ein. Sie werden in der Sensorik zum Nachweis von mechanischen Dehnungen und Temperaturänderungen angewendet (EP 0 438 757 B1). Beide Effekte führen zu einer mechanischen Änderung der Gitterperiode und damit zu einer Änderung der Wellenlänge maximaler Reflexion bzw. minimaler Transmission.

Weiterhin sind planare Wellenleitersensoren bekannt (z. B. Sensors and Actuators B, 11 (1993) 461—465), bei denen eine zu detektierende biochemische Substanz direkt auf einem dem Wellenleiter aufgeprägten Gitter

aufgebracht wird und der seitlich reflektierte Lichtanteil einer refraktometrischen Auswertung zugeführt wird. Eine derartige Sensorausbildung ist zum einen gerätetechnisch relativ aufwendig und zum anderen bzgl. störenden Schwankungen der Umgebungstemperatur sehr empfindlich.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen kompakten Lichtleitfaser-Sensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen anzugeben, der die Messung der Anwesenheit und Konzentration chemischer Substanzen an einem oder mehreren Meßorten ermöglicht, wobei die Vorteile intrinsischer faseroptischer Sensoren erhalten bleiben sollen.

Die Aufgabe wird durch die kennzeichnenden Merkmale des ersten Patentanspruchs gelöst. Vorteilhafte weitere Ausbildungen sind in den nachgeordneten Patentansprüchen enthalten.

Es wurde gefunden, daß in überraschender Weise in die Nähe des Kerns einer Monomode-Lichtleitfaser gebrachte Substanzen die effektive Gitterperiode eines in Form eines Bragg-Gitters in den Kern der Lichtleitfaser eingebrachten periodischen Brechzahlverlaufs beeinflussen. Die nachzuweisende Substanz ändert entweder durch ihre direkte Anwesenheit den Brechungsindex im Bereich des evaneszenten Feldes oder führt durch spezifische Reaktionen, wie Absorption in Poren oder chemische Reaktionen, mit speziell abgeschiedenen dünnen Zwischenschichten zu konzentrationsabhängigen Änderungen des Brechungsindex in genanntem Bereich. Diese Änderung des äußeren Brechungsindex beeinflusst die Bragg-Wellenlänge des Fasergitters, bei der maximale Reflexion bzw. minimale Transmission von in die Lichtleitfaser eingestrahlt Lichtes auftritt. Durch die Begrenzung der Länge des Gitters im Faserkern auf die Länge der durch Abdünnung der Faser festgelegten sensitive Oberfläche ist die spektrale Beeinflussung auch nur an dieser Stelle möglich, für andere Zuleitungsteile ist eine Streckenneutralität gewährleistet. Das Abdünnen der Lichtleitfaser kann im Rahmen der Erfindung einseitig durch Schleifen, Polieren und Ätzen erfolgen. Es kann allseitig, vorzugsweise durch Ätzen oder Tapern (Ausziehen bei lokaler Erhitzung) erfolgen. Im Rahmen der Erfindung können innerhalb der eingesetzten Monomode-Lichtleitfaser weiterhin mehrere, voneinander beabstandete Bragg-Gitter vorgesehen sein, von denen wenigstens ein Teil mit einem bis in die Faserkernnähe abgedünnten Gebiet versehen ist, wobei die mit dem abgedünnten Gebiet versehenen Bragg-Gitter eine voneinander abweichende Gitterperiode aufweisen können. Weiterhin können innerhalb der Lichtleitfaser Bragg-Gitter vorgesehen sein, denen kein abgedünntes Gebiet zugeordnet ist, die dann vorteilhaft zur Kompensation auf den Lichtleitfasersensor einwirkenden physikalischen Einflüssen, wie Temperatur oder Druck, Verwendung finden können.

Zum Auslesen der durch die Anwesenheit chemischer Substanzen in genannten Sensorgebieten hervorgerufenen Wellenlängenverschiebungen eingestrahlt Lichtes werden Interferometer, z. B. vom Fabry-Perot-Typ oder Michelson-Interferometer mit ungleichen Armlängen verwendet. Höhere Empfindlichkeiten können erreicht werden bei Einstrahlung monochromatischen Lichtes aus einer in der Wellenlänge abstimmbaren Lichtquelle und Nachführen auf die Wellenlänge definierter, vorzugsweise maximaler Reflexionen an der Meßstelle. Eine prinzipiell ähnliche Lösung stellt die spektrale Messung in Transmission dar, wobei die Wellenlänge bei minimaler Transmission zum Nach-

weis ausgewertet wird.

Ebenso können mehrere Meßstellen entlang der Lichtleitfaser hintereinandergeschaltet werden. Die Gitterperioden im Bereich der einzelnen Meßstellen unterscheiden sich dabei soweit, daß im Arbeitsbereich des Sensors, z. B. im Konzentrationsbereich der nachzuweisenden Substanz, keine Übereinstimmung der Reflexionswellenlängen auftritt. Die Einzelsensoren können durch unterschiedliche Zwischenschichten in der Nähe des Faserkerns für unterschiedliche Substanzen sensibilisiert sein.

Die Bragg-Wellenlänge der erfindungsgemäßen Vorrichtung hängt von der Polarisation des eingestrahnten Lichtes ab. Diese Abhängigkeit ist bei einseitiger Abdünnung durch Schleifen und Polieren besonders hoch und kann bei Anwesenheit hochbrechender dünner Zwischenschichten noch verstärkt werden. Beispielsweise wird die Polarisationsabhängigkeit der Beeinflussung der Bragg-Wellenlänge des Gitters durch eine dünne, optisch teildurchlässige Metallbeschichtung erhöht, was zu einer Erhöhung der Meßempfindlichkeit und Selektivität des Sensors führt. Dieser Effekt kann zur Referenzbildung des Sensors genutzt werden, indem die Polarisationsrichtung des eingestrahnten Lichtes variiert wird und die Polarisationsdispersion des Bragg-Gitters als Meßeffect ausgewertet wird. Die polarisationsabhängige Verbreiterung des Maximum im Spektrum des reflektierten Lichtes bzw. die Aufspaltung des Spektrums ändert sich mit der Konzentration oder Anwesenheit der nachzuweisenden Substanz. Damit ist zur Sensorauswertung kein Bezug auf eine absolute Wellenlänge notwendig. Die absolute Wellenlänge wird in bekannter Weise durch Temperatur und Dehnung beeinflusst, diese Querempfindlichkeit läßt sich über Temperatur und Druckmessungen korrigieren.

Ähnliche zusätzliche Vorteile der Referenzbildung werden bei Benutzung einer Lichtleitfaser mit zwei Moden der elektrischen Feldverteilung im Faserkern und im Bereich des evaneszenten Feldes erzielt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand schematischer Zeichnungen beispielhaft näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein erstes Ausführungsbeispiel gemäß der Erfindung mit einer Abdünnung der Lichtleitfaser in einem Gitterbereich durch seitliches Schleifen und Polieren in Seitenansicht,

Fig. 2 das Ausführungsbeispiel nach Fig. 1 in Draufsicht,

Fig. 3 ein Diagramm der Wellenlängencharakteristik am Beispiel eines Feuchtesensors in Reflexion,

Fig. 4 eine zum ersten Ausführungsbeispiel gehörende Anordnung zur Auswertung des Reflexionsspektrums eines Fasergitters.

In Fig. 1 und Fig. 2 ist eine Lichtleitfaser 2 eingesetzt, die eine Grenzwellenlänge für monomodiges Verhalten über 780 nm Wellenlänge aufweist. In den Germanium-dotierten Kern 3 ist ein Gitter 4 von 2,5 mm Länge mit einer Bragg-Wellenlänge von 825 nm eingeschrieben. Die Lichtleitfaser 2 ist mit dem Gitterbereich 4 im Schenkelpunkt in die gekrümmte Nut eines Quarzblock 1 mit 25 cm Krümmungshalbmesser eingeklebt und bis in die Nähe des Faserkerns abpoliert. Der für eine Wechselwirkung des evaneszenten Feldes freigelegte Kernbereich erstreckt sich ca. 2,5 mm in Faserachsrückrichtung. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist auf die polierte Faser im Beispiel eine poröse Schicht 40 aus Siliziumdioxid von 3 µm Dicke mit einer effektiven Porosität für die Absorption von Feuchtigkeit von 4% ab-

geschieden. Setzt man gemäß vorliegender Erfindung eine hochbrechende Schicht ein, bspw. eine poröse $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schicht mit einem Brechungsindex von 1,6 bei Brechungsindizes von 1,33–1,40 im evaneszenten Feldbereich bei Restmanteldicken von 0,5 µm im Gebiet des Kernanschliffs, wurde eine weitaus stärkere Übertragung von Brechzahländerungen in den Bragg-Gitterbereich in der Größenordnung von 10% gefunden. Es wird erwartet, daß bei Einhaltung einer ausreichend geringen Lichtintensitätsüberkopplung in den sensitiven Bereich 40, Schichtdicken von 0,2 µm für die Schicht 40 ausreichen, was den häufigen Forderungen zu Analysen kleinster Substanzmengen entgegenkommt. Entscheidend ist in jedem Fall, daß das Produkt aus Schichtdicke und Brechungsindex der dünnen Schicht 40 derart klein festgelegt ist, daß eine Lichtauskopplung aus dem Kern 3 verhindert wird.

Sensibilisierungen der Schicht 40 für andere Substanzen sind in bekannter Weise von anderen optisch oder elektrisch wirksamen chemischen Sensoren übertragbar.

Wird breitbandiges Licht in den Kern 3 der Lichtleitfaser 2 eingestrahlt verschiebt sich das Reflexionsspektrum 6, wie in Fig. 3 dargestellt, mit der Bragg-Wellenlänge maximaler Reflexion 8 beim Übergang der relativen Luftfeuchtigkeit von 0% auf 50% um ca. 0,5 nm auf das Spektrum 7 mit der Bragg-Wellenlänge 9. Durch bekannte Maßnahmen in der Wahl der Zusammensetzung und Porengröße kann die Änderung der Bragg-Wellenlänge über einen gewünschten Feuchtigkeitsbereich, z. B. von 0 auf 20%, erhöht werden.

Eine Auswerteeinheit gemäß Fig. 4 besteht aus einer als Lichtquelle eingesetzten Superlumineszenzdiode 10 mit einem kontinuierlichen Spektrum von 815 bis 835 nm, aus einem Gitterspektrometer 1 : 1 zum Nachweis der Bragg-Wellenlänge, einem faseroptischen Monomodekoppler 12 mit einem Teilungsverhältnis 1 : 1 im Wellenlängenbereich der Superlumineszenzdiode, und einem Sensorblock 13, der wenigstens eine unter Fig. 1 beschriebene Baugruppe mit dem freigelegten Gitterbereich 4 und der sensitiven Deckschicht 40 in diesem Bereich umfaßt. Die freien Faserenden 14 sind durch schräge Bruchstellen oder Entspiegelungsschichten reflexionsfrei ausgebildet.

Ein faseroptischer Polarisationssteller 15 vor dem Sensorblock 13 besteht aus zwei drehbaren Faserschleifen mit je 90° Verzögerung der beiden linearen Polarisationsmoden zueinander. Mit diesem Ausführungsbeispiel wird die mit den optischen Eigenschaften der Deckschicht sich ändernde Polarisationsabhängigkeit der Bragg-Wellenlänge des Fasergitters 4 ausgewertet. Mit erhöhter Feuchtigkeit im Bereich der sensitiven Schicht 40 verändert sich die Halbwertsbreite des bei Durchlaufen senkrechter und paralleler Polarisationsrichtungen aufsummierten Reflexionsspektrums um ca. 0,1 nm.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel werden in eine Lichtleitfaser mit einer Grenzwellenlänge der einmodigen Lichtausbreitung von 750 nm Gitterstrukturen mit Bragg-Wellenlängen im Bereich 815 bis 835 nm eingeschrieben. Zum Auslesen des Spektrums in Transmission wird Licht einer Superlumineszenzdiode mit mittlerer Wellenlänge 825 nm und 830 nm Halbwertsbreite durch die im Gitterbereich anpolierte Faserstrecke geleitet. In Abhängigkeit vom Grad der in einer porösen Deckschicht absorbierten Feuchtigkeit verbreitert sich das Minimum im Spektrum des transmittierten Lichtes um ca. 0,5 nm.

In einem weiteren, nicht näher dargestellten Ausführungsbeispiel sollen bspw. fünf Gitter nach Fig. 1 mit unterschiedlicher Bragg-Wellenlänge — im Ausgangszustand je 4 nm Differenz — entlang einer Lichtleitfaser hintereinandergeschaltet vorgesehen sein. Die spektrometrische Auswertung nach Fig. 4 erlaubt in diesem erweiterten Anwendungsfall die getrennte Auswertung der Wellenlängenverschiebung der fünf Maxima im Reflexionsspektrum und den Schluß auf die relative Feuchtigkeit an fünf verteilt angeordneten Meßstellen.

Die Kompensation von Druck- oder Temperatureinflüssen auf die Meßgrößen läßt sich auch in diesem Fall durch Zuordnung wenigstens eines Bragg-Gitters mit einem nichtfreigelegtem Gitterbereich erreichen, wenn eine elektronische Normierung auf das durch diesen Gitterbereich erzeugten Reflexions- bzw. Transmissionspektrums erfolgt.

Durch die Erfindung ist ein an die jeweilige Meßaufgabe variabel anpaßbarer kompakter Lichtleitfasersensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen geschaffen worden, bei dem das in der Lichtleitfaser geführte Licht die Faser nicht verlassen muß, so daß die Vorteile intrinsischer Sensoren erhalten bleiben. Durch die erfindungsgemäße Ausbildung und Anordnung der sensitiven Bereiche innerhalb der Lichtleitfaser sind kleinste Substanzmengen und deren Konzentration bzw. Konzentrationsänderungen bis in den Bereich von 10^{-6} nachweisbar. Ebenso lassen sich örtlich eng benachbarte Konzentrationsunterschiede in einem Meßmedium durch die Unabhängigkeit der sensitiven Meßstellen untereinander nachweisen, wenn mehrere genannter Gitterbereiche innerhalb einer Lichtleitfaser vorgesehen sind. Die spektrometrische und elektronische Auswertung kann ohne Beeinträchtigung der Meßergebnisse bis mehr als 10 km vom eigentlichen Meßort entfernt vorgesehen sein.

Alle in der Beschreibung, den nachfolgenden Ansprüchen und der Zeichnung dargestellten Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination miteinander erfindungswesentlich sein.

Bezugszeichenliste

Q Quarzblock	
1 Monomode-Lichtleitfaser	45
2 Mantel der Monomode-Lichtleitfaser	
3 Kern der Monomode-Lichtleitfaser	
4 Gitterbereich des Faserkerns mit abgedünntem Fasermantel	
40 dünne (sensitive) Schicht	50
5 abgedünntes Gebiet (Schliffbild)	
6 Reflexionsspektrum eines Feuchtesensors bei relativer Feuchte 0%	
7 Reflexionsspektrum eines Feuchtesensors bei relativer Feuchte 50%	55
8 Bragg-Wellenlänge bei relativer Feuchte 0%	
9 Bragg-Wellenlänge bei relativer Feuchte 50%	
10 Superlumineszenzdiode als Lichtquelle	
11 Gitterspektrometer	
12 Faseroptischer X-Koppler	60
13 Sensorblock	
14 entspiegelte Faserendflächen	
15 faseroptischer Polarisationssteller	

Patentansprüche

1. Kompakter Lichtleitfasersensor zur Detektion chemischer oder biochemischer Substanzen, ent-

haltend eine Monomode-Lichtleitfaser, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern (3) der Lichtleitfaser (1) in wenigstens einem Teilstück mit einem periodischen Brechzahlverlauf in Form eines Bragg-Gitters (4) versehen ist, wobei der Fasermantel (2) im Bereich des Bragg-Gitters (4) in wenigstens einem, dem gewünschten Meßbereich anpaßbaren Gebiet (5) bis in Kernnähe abgedünnt ausgebildet ist.

2. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß genanntes abgedünntes Gebiet (5) mit einer dünnen Schicht (40) versehen ist, deren optischer Brechungsindex höher als der des Faserkerns (3) festgelegt ist.

3. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht (40) in bezug auf ihre Porosität und/oder Absorptions- bzw. Reaktionseigenschaften der zu detektierenden Substanz angepaßt ausgebildet ist.

4. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Produkt aus Schichtdicke und Brechungsindex der dünnen Schicht (40) derart klein festgelegt ist, daß eine Lichtauskopplung aus dem Kern (3) verhindert wird.

5. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere, voneinander beabstandete Bragg-Gitter (4) innerhalb des Faserkerns (3) vorgesehen sind, von denen wenigstens ein Teil mit einem bis in Faserkernnähe abgedünnten Gebiet (5) versehen ist.

6. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die mit einem abgedünnten Gebiet (5) versehenen Bragg-Gitter (4) eine voneinander abweichende Gitterperiode aufweisen.

7. Kompakter Lichtleitfasersensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bragg-Gitter (4), denen kein abgedünntes Gebiet (5) zugeordnet ist, der Kompensation auf den Lichtleitfasersensor einwirkenden physikalischen Einflüssen, wie Temperatur oder Druck, dienen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

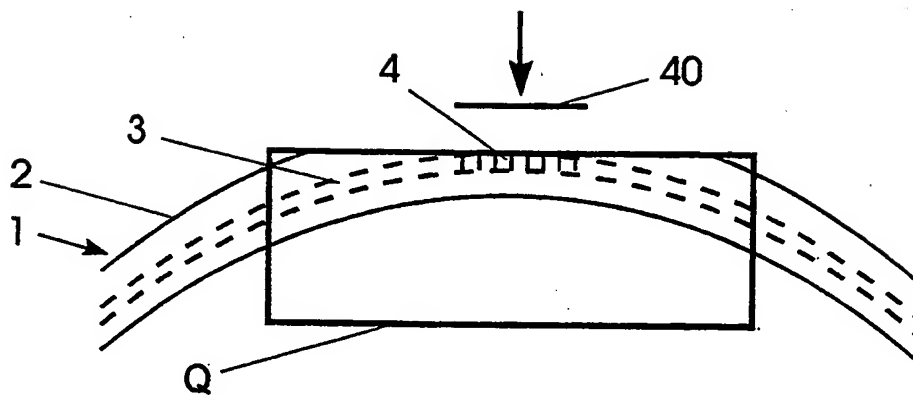


Fig. 1

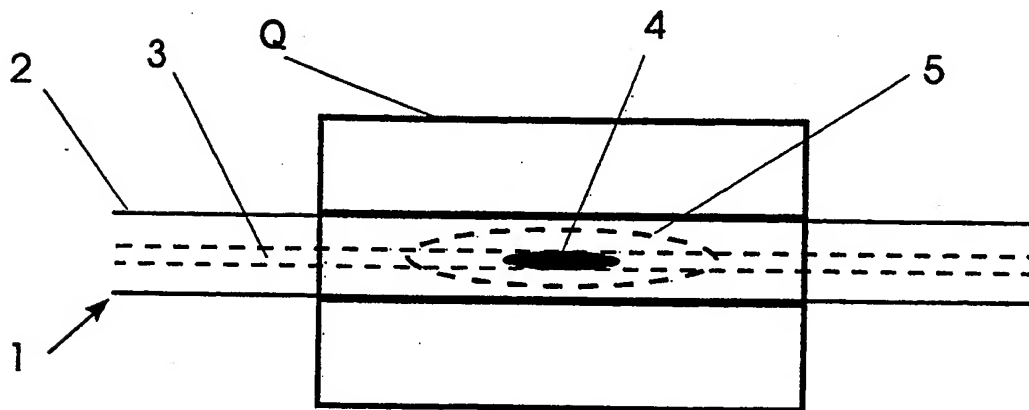


Fig. 2

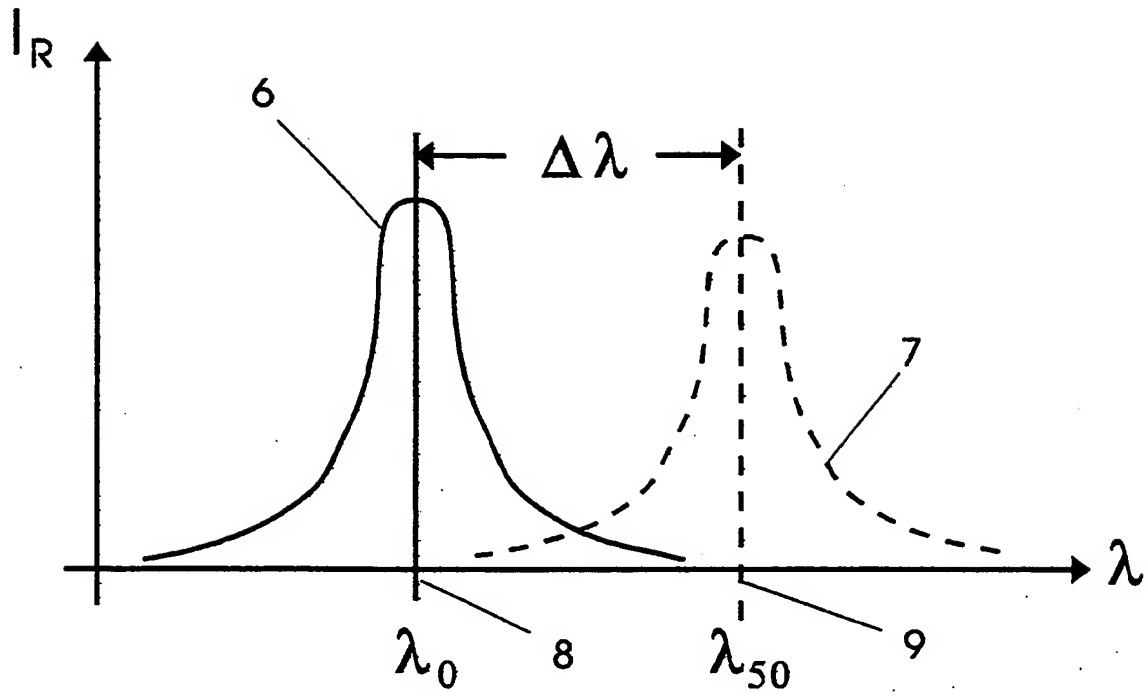


Fig. 3

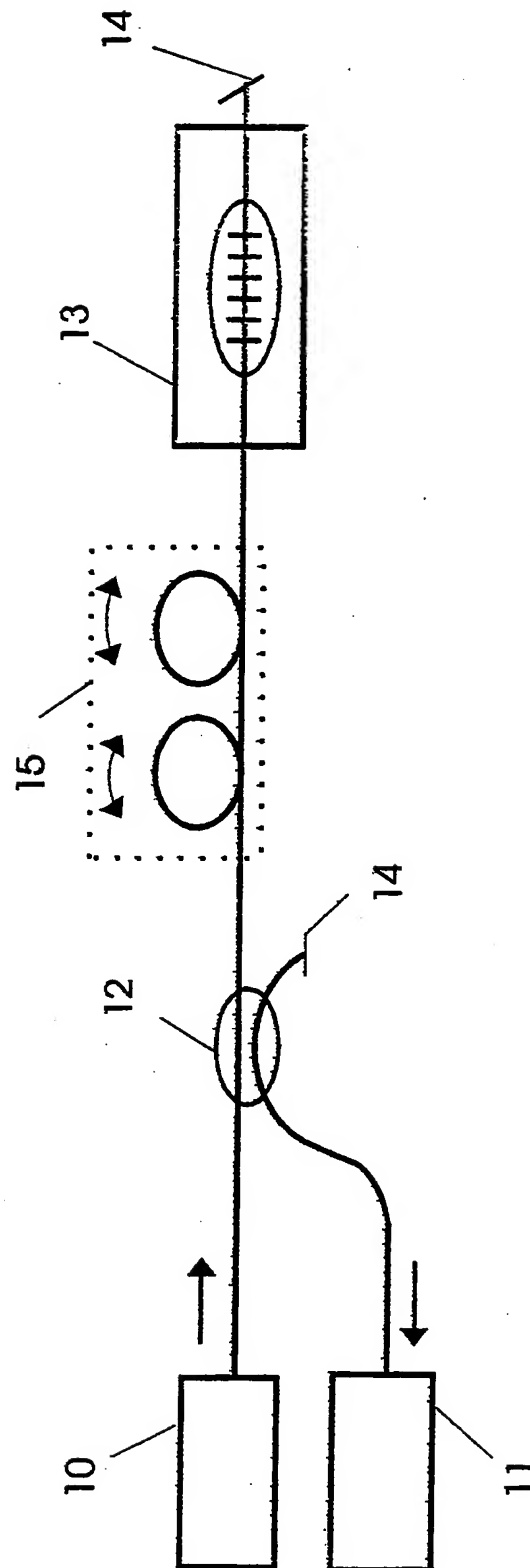


Fig. 4